Die Emission von glühendem Platin in Gasen im besonderen in Joddampf und Chlor

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Edgar Müller
aus Brandenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1931
Tag der Promotion: 1. März 1933

1 9 3 3

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

197

Referenten:

Professor Dr. Walther Nernst

Professor Dr. Arthur Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik"
5. Folge, Band 14, Heft 7. 1932

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 250

Herbert Link

Pfarrer an der Heilandsgemeinde zu Berlin

zugeeignet

1. *Historisches.* Die ersten Beobachtungen von thermionischen Effekten liegen zwei Jahrhunderte zurück: Du Fay[1]) veröffentlichte 1733 einige Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Luft in der Nähe von glühenden Körpern. Doch begann man erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts sich stärker mit diesen Phänomenen zu beschäftigen. Unter anderem seien erwähnt Beobachtungen Becquerels[2]) und spätere Messungen von Blondlot[3]), die zeigten, daß heiße Luft Spannungen von 1 und selbst von 10^{-3} Volt nicht zu isolieren vermochte. Edison und vor ihm Gutterie[4]) entdeckten die unipolare Leitung, Mc Clelland[5]) um die Jahrhundertwende den Reststrom; außerdem definierte er den Begriff der „Beweglichkeit". Das Verhältnis e/m wurde zur gleichen Zeit von J. J. Thomson[6]) gemessen. 1903 fand Richardson[7]) seine Formel für die Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Glühtemperatur. Wehnelt[8]) entdeckte im gleichen Jahr die hohe Emission der Oxydkathoden. Erst in dieser Zeit begann man, über das in der vorliegenden Arbeit behandelte Gebiet Untersuchungen anzustellen.

2. *Umriß des behandelten Gebietes.* Die Emission des glühenden Platins war bis 1903 nur in Luft beobachtet worden. In den Bereich der Untersuchungen wurden späterhin auch andere Gase einbezogen, im besonderen H_2, N_2 und O_2. Verf.

1) Ch. F. du Fay, Mémoires de l'Académie 1733.
2) A. C. Becquerel, Annales de Chimie et de Physique **39**. S. 355. 1853.
3) R. Blondlot, Compt. rend. **92**. S. 870. 1881; **104**. S. 283. 1887.
4) F. Gutterie, Phil. Mag. **46**. S. 257. 1873.
5) Mc Clelland, Phil. Mag. **46**. S. 29. 1899; Cambr. Phil. Proc. **1**. S. 241. 1899; **2**. S. 226. 1902.
6) J. J. Thomson, Phil. Mag. **48**. S. 547. 1899.
7) O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**. S. 286. 1902; Phil. Trans. A. **201**. S. 516. 1903.
8) A. Wehnelt, Sitzungsber. d. physik.-med. Gesellschaft Erlangen. S. 150. 1903; Ann. d. Phys. **14**. S. 425. 1904; Phil. Mag. **10**. S. 88. 1905.

hat die Emission auch in diesen Gasen gemessen und die erhaltenen Ergebnisse mit den bisher vorliegenden Werten verglichen.

Bisher kaum untersucht waren jedoch die Erscheinungen in den elektronegativen Gasen Joddampf und Chlor. Diese Untersuchungen sind im besonderen dazu angetan, nicht nur in die für diese Gase typischen Einzelerscheinungen einen Einblick zu vermitteln, sondern Aufschlüsse über Faktoren zu geben, die allgemein den Emissionsvorgang wahrscheinlich grundlegend beeinflussen.

Apparatur für die Untersuchung von H_2, N_2 und O_2

Die Apparatur für die ersten orientierenden Messungen bestand aus einem Rohr, in das zwei Platindrähte eingeschmolzen waren, deren einer zum Glühen gebracht wurde, während der zweite als Gegenelektrode diente. Später wurde eine zylindrische Anordnung gewählt. Um eine Änderung des Abstandes zwischen Glühdraht und zylindrischem Blech zu vermeiden, wurde die thermische Ausdehnung des Drahtes durch die Spannung einer Spiralfeder aus 0,5 mm dickem Platindraht kompensiert. Der Glühfaden hatte, wie bei allen Experimenten, einen Durchmesser von 0,2 mm und eine Länge von 30 mm. Da in der Richardsonschen Gleichung der Emissionsstrom immer für 1 cm^2 emittierender Fläche angegeben wird, ist hierfür der tatsächlich gemessene Strom entsprechend den Abmessungen des Drahtes jeweils mit dem Faktor 5,3 zu multiplizieren.

3. *Die Emission in Wasserstoff.* Bei einer Glühtemperatur von 1150° C wurde ein negativer Sättigungsstrom von $9{,}8 \cdot 10^{-7}$ Amp.cm^{-2} und eine Sättigungsspannung von 85 Volt gefunden, während der positive Sättigungsstrom bei einer Spannung von 20 Volt $8{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp.cm^{-2} betrug. Diese Messungen, nach denen der negative Sättigungsstrom höher ist als der positive, deckt sich mit Ergebnissen Richardsons und Wilsons.[1])

4. *Die Emission in Stickstoff.* Verf. untersuchte die Emission bei einem Druck von 3 mm Hg und einer Glühtemperatur von 1425° abs. Der positive Sättigungsstrom betrug $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ Amp.cm^{-2}. Der negative war hier von gleicher Größenordnung; er betrug $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ Amp.cm^{-2}. Die Sättigungs-

1) O. W. Richardson u. H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **202**. S. 263. 1903; **208**. S. 247. 1908; Roy. Soc. Proc. A. **87**. S. 71. 1909; Electr. prop. of flames. etc. S. 16. 1912.

spannung betrug in beiden Fällen etwa 80 Volt. Richardson[1]) untersuchte N_2 bei 2,8 mm Druck und Glühtemperaturen von 1100 und 1344° abs. Durch Anwendung der Richardsonschen Gleichung findet man für 1425° abs. die Größenordnungen der vom Verf. erhaltenen Werte.

Die positive Emission ist höher als die negative, wenn die Glühtemperatur über etwa 1200° abs. ansteigt. Für noch höhere Temperaturen fand Verf. ein Überwiegen der negativen Emission: Bei einer Temperatur von 1523° abs. ergibt sich ein positiver Sättigungsstrom von $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ Amp.cm^{-2} und ein negativer von $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ Amp.cm^{-2}. Bei tiefen und hohen Glühtemperaturen bleibt also die positive Emission hinter der negativen zurück.

5. *Die Emission in Luft.* Die Emissionen in Luft wurden vom Verf. bei einem Druck von 2 mm Hg und 1150 bzw. 1300° C gemessen. Es ergaben sich folgende Sättigungsströme:

Glühtemperatur	Negative Emission	Positive Emission
1150° C	$3{,}9 \cdot 10^{-10}$ Amp.cm^{-2}	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$ Amp.cm^{-2}
1300° C	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$ Amp.cm^{-2}	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp.cm^{-2}

Die Emission in Luft steht nach Richardson[1]) in ihren Eigenschaften zwischen Sauerstoff und Stickstoff. Sie wird bei niederen Spannungen als in Stickstoff gesättigt, dagegen bei höheren als in Sauerstoff. Auch die Richardsonsche Konstante b und damit die Austrittsarbeit ist für Luft annähernd gleich dem Mittel aus den Werten dieser Konstanten für N_2 und O_2. Doch ist die Luftemission nicht gleich der Summe der Effekte in O_2 und N_2, sondern N_2 übt eine stark hemmende Wirkung aus, wie aus folgendem Ergebnis Richardsons resultiert: er fand nämlich für gleiche Drucke und Temperaturen als relative Emissionen für Stickstoff 29, Luft 70 und Sauerstoff 292.

6. *Die Emission in Sauerstoff.* Für die Emission in O_2 wurden bei einem Druck von 2 mm Hg und einer Glühtemperatur von 1150° C ein positiver Sättigungsstrom von $7{,}1 \cdot 10^{-9}$ Amp.cm^{-2} und ein negativer von $4 \cdot 10^{-10}$ Amp.cm^{-2} gemessen. Richardson[1]) untersuchte die Emission für 1,42 mm Hg und einen Temperaturbereich zwischen 708 und 1227° C. Es zeigt sich, daß die negative Emission, die für niedere Temperaturen kaum

1) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. **207**. S. 1. 1906.

noch meßbar ist, noch weit schneller ansteigt als die positive (wie bei N_2 in einem gewissen Temperaturbereich); bei dem höchsten untersuchten Wert der Temperatur, 1227° C, hat sie die positive Emission fast erreicht.

7. *Die Emission in Joddampf.* Das Gebiet der Emission in Halogenen ist bisher noch kaum in exakter Weise untersucht worden.

Für die Messungen der Emission in Joddampf benutzte Verf. ein Rohr mit zylindrischer Elektrodenanordnung. Es wurde mit Jod beschickt und danach hoch evakuiert. Das Rohr konnte in einem elektrischen Ofen erhitzt werden; dadurch wurde der Sättigungsdruck des Joddampfes variiert. Das verwandte Material war Jodum resublimatum puriss. der Firma Schering-Kahlbaum.

Nach längerer Emissionszeit konnte in dem Rohr eine schwarzbraune Schicht festgestellt werden, namentlich in der Nähe des emittierenden Fadens. Jedoch füllte diese Jodplatinverbindung das Rohr nicht kontinuierlich aus; zudem war sie auch von außerordentlich geringer Dicke. Somit war eine Stromleitung durch diese Schicht vom Draht zum Zylinder längs der Gefäßwände, durch die Emissionsströme hätten vorgetäuscht werden können, nicht zu befürchten. Für Chlor nahm jedoch die Bildung dieser Schicht einen solchen Umfang an, daß besondere Schutzvorkehrungen gegen Störströme getroffen werden mußten (vgl. S. 838). Die Ströme wurden untersucht bei Drucken, die den Sättigungsdrucken in einem Temperaturbereich zwischen $-180°$ und $+180°$ C entsprechen. Die Ströme mit der Druckbezeichnung „unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg" sind bei einem Sättigungsdruck gemessen, der der Siedetemperatur der Luft entspricht; die niedrigste Temperatur, für die die Tabelle bei Landolt-Börnstein einen Sättigungsdruck angibt, beträgt $-48{,}7°$ C; als Druck ist hier angegeben $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Die International Critical Tables (III) geben einen Druck von $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ mm Hg für eine Temperatur von $-50°$ C. Danach sind die erwähnten Untersuchungen zumindest bei einem Druck unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg angestellt worden.

Die Emissionsströme waren immer zu sättigen, ausgenommen bei hohen Drucken in der Größenordnung von 1 at. Je niedriger der Druck war, um so leichter war Sättigung zu erreichen. So trat, wenn das Rohr in flüssige Luft eintauchte, bereits Sättigung bei etwa 0,4 Volt ein. Stoßionisation war wegen des niedrigen Druckes (unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg) nicht festzustellen und nicht zu erwarten. Auch für hohe Drucke wurde bei Spannungen bis zu 300 Volt keine Stoßionisation gefunden,

weil die freie Weglänge der Dampfmolekeln zu klein ist, als daß das beschleunigende Potential den Elektrizitätsträgern auf ihrem Wege zwischen zwei Zusammenstößen eine hinreichend große Geschwindigkeit erteilen könnte. Dagegen wurde z. B. bei 0,3 mm Hg und 329 Volt eine sehr hohe, bei etwa 120 Volt einsetzende Stoßionisation von $6{,}4 \cdot 10^{-5}$ Amp. gemessen, während der Sättigungsstrom bei diesem Druck nur $2 \cdot 10^{-8}$ Amp. betrug.

Die negative Emission ist immer höher als die positive. Die positive war so klein, daß sie mit dem benutzten Instrument kaum noch zu messen war. Die Glühtemperatur betrug bei allen Messungen — mit einer Ausnahme — 1150° C; nur die Messung bei dem Druck unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg wurde bei einer höheren Glühtemperatur angestellt.

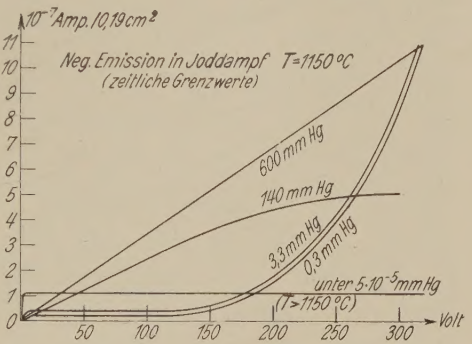

Fig. 1

Bei der Emission war ein zeitlicher Abfall zu beobachten (vgl. Fig. 3). Der Strom erreichte in etwa 5 Sek. ein Maximum, fiel danach etwa 1 Min. schnell ab, um sich dann asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Dieser wird weit schneller erreicht, als es nach Wilson für die Emission im Hochvakuum und in Wasserstoff der Fall ist (vgl. S. 842ff.). Die in der folgenden Tabelle bzw. auf Fig. 1 mitgeteilten Messungen wurden alle angestellt, nachdem die Emission bereits fast konstant geworden war, d. h. nach etwa 8 Min. Die graphische Darstellung bezieht sich auf den emittierenden Draht von 0,19 cm^2 emittierender Fläche, während die Tabellenwerte in Amp. cm^{-2} angegeben sind. Der in der Tabelle zuletzt angegebene Wert ist bei den später mitgeteilten Bestimmungen der Teilchenmasse gemessen worden; interessant ist nur die bereits oben erwähnte rasche Sättigung. Im übrigen wurde er bei höherer Temperatur gemessen als die übrigen und ist daher nicht vergleichbar.

Die Ergebnisse der Massenbestimmung der von Platin in Joddampf emittierten negativen Elektrizitätsträger folgen unten (vgl. S. 849ff.).

Tabelle 1

Emission von Pt in J_2. $T = 1150^0$ C

Druck	Negativer Sättigungsstrom	Positiver Sättigungsstrom
600 mm Hg	keine Sättigung	—
140 „ „	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$ Amp. cm^{-2}	—
3,3 „ „	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$ „	—
2 „ „	—	$4 \cdot 10^{-10}$ Amp. cm^{-2}
0,3 „ „	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$ „	$2 \cdot 10^{-10}$ „
unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$ „ (Glühtemperatur über 1150° C)	nicht meßbar

An vorhandener Literatur über die Emission in Joddampf sind zwei Arbeiten zu nennen, zunächst Charles Sheard, The Ionization by heated Salts.[1]) Bei der Untersuchung der Ionisation durch heiße Jodide bemerkte Sheard eine Dissoziation der Salze am Auftreten des violetten Joddampfes. Um den Anteil der Joddampfkomponente an Stromzeitfunktionen festzustellen, die er für die Jodide beobachtet hatte [vgl. dazu auch Garett][2]), untersuchte er die Emission eines Platinfadens in reinem Joddampf, allerdings bei einer Temperatur von 360° C, also ohne daß der Faden zum Glühen gebracht worden wäre; der Druck betrug 10 mm Hg. Sheard fand, daß die negative Emission in J_2 höher ist als die positive. Die negative Emission lag in der Größenordnung von 10^{-10} Amp., einem sehr niedrigen Wert, der aber durch die niedrige Fadentemperatur verständlich wird. Die Emission fällt zeitlich ab.

Als zweite Arbeit ist zu nennen: Pierre Jez, L'émission électrique du platine incandescent dans une atmosphère d'iode.[3]) Jez benutzte zwei Apparaturen. Die eine war für Messungen bei Joddrucken nicht unter dem Sättigungsdruck des Dampfes bei Zimmertemperatur bestimmt; das Rohr stand mit der atmosphärischen Luft in Verbindung. Die zweite Apparatur stellte ein geschlossenes evakuierbares Rohr dar. — Ein Mangel der ersten Anordnung bestand erstens darin, daß der Druck, unter dem die Messungen angestellt wurden, nicht bekannt war; zweitens aber ist der konstante Dampfdruck, der sich nach etwa 20 Min. einstellen sollte, durch das fast vollkommene Niederschlagen des Jods an kalten Gefäßteilen sehr klein gegenüber dem Druck der in der Apparatur vorhandenen

1) Ch. Sheard, Phil. Mag. **25**. S. 370. 1913.
2) A. E. Garett, Phil. Mag. **13**. S. 745. 1907.
3) P. Jez, Journ. de Phys. [6] **8**. S. 245. 1927.

atmosphärischen Luft. Dadurch sind Superpositionen der Wirkungen von Luft und Joddampf gegeben, die in ihren Komponenten nicht zu übersehen sind, zumal beispielsweise die positive Emission von Platin in Luft je nach den Bedingungen bis zum zehnfachen Werte der positiven Emission in Joddampf betragen kann. Allerdings ist die negative Emission in Joddampf bei gleichen Drucken wesentlich größer als in Luft.

Wie bereits erwähnt, hat Jez die Emission auch bei niedrigen Drucken und hierbei in reinem Joddampf gemessen. Bei einem Druck von 0,1 mm Hg erhält er eine positive Emission von $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ Amp. und eine negative von $3{,}18 \cdot 10^{-8}$ Amp. Dieses Ergebnis stimmt aber nicht mit dem in der ersten Apparatur gemessenen Wert überein, wo Jez eine negative Emission von $5 \cdot 10^{-9}$ Amp. mißt; der hierbei herrschende Druck ist nicht kleiner als der Sättigungsdruck des Joddampfes bei Zimmertemperatur, der zwischen 0,2 und 0,4 mm Hg liegen kann. Er ist also zwei- bis viermal so groß wie der in der zweiten Apparatur herrschende Druck; trotzdem ergibt sich in der zweiten Apparatur der sechsfache Emissionswert wie in der ersten, was aber nicht möglich ist, da die Emission in Joddampf mit zunehmendem Druck stark ansteigt. Die in der ersten Apparatur gemessenen Werte werden wahrscheinlich durch die vorhandene atmosphärische Luft stark beeinflußt.

Als Richardsonsche Konstante findet Jez $A = 2{,}5 \cdot 10^{25}$, $b = 3{,}8 \cdot 10^{4}$ und damit für die Austrittsarbeit 3,3 Volt. Doch ist der Druck, bei dem diese Messungen angestellt wurden, nur ganz größenordnungsmäßig bekannt: er liegt zwischen 2,35 und 116,5 mm Hg. Da sich aber mit dem Druck auch Emission und Sättigungsneigung stark ändern, variieren mit ihm naturgemäß auch die Konstanten A und b. Somit sind die Konstanten ohne exakte Angabe des Druckes sehr unsicher. Die Konstanten gelten nach den Ergebnissen des Verf. vielleicht für einen Druck um 10 mm Hg.

Die Sättigungsneigung untersucht Jez bei drei Drucken, die nur dadurch näher charakterisiert sind, daß sie als „pression réduite“, „atmosphère dense“ und „atmosphère raréfiée“ bezeichnet werden. Bei dem ersten Druck wird für 10,8 Volt Sättigung erreicht, bei den beiden letzteren bei Spannungen bis zu 407 Volt dagegen nicht. Nach den Ergebnissen des Verf. dürften die Drucke im ersten Fall in der Größenordnung von 1 mm Hg, in den beiden letzteren Fällen in der Größenordnung von 1 at gelegen haben.

8. *Die Emission in Chlor.* Die experimentellen Schwierigkeiten bei den Emissionsuntersuchungen in Cl_2 waren wegen der hohen chemischen Aktivität des Gases wesentlich größer als bei J_2. Die Halogenplatinverbindung, deren Bildung schon bei der Emission in J_2 beobachtet worden war, trat hier in solcher Menge auf, daß ihre Leitfähigkeit die Größenordnung der Leitfähigkeit des ionisierten Gasraums zwischen Glühdraht und Zylinder erreichte. Dadurch zeigte das Galvanometer zu hohe Ströme an. Die sekundären Ströme wurden durch eine Schutzringschaltung eliminiert. Das Galvanometer hatte einen Widerstand von 10000 Ohm, der also den Widerstand der direkten Verbindung des Schutzringes mit der Spannungsquelle um 4—5 Zehnerpotenzen übertraf. Für das einwandfreie Arbeiten der Anordnung gilt selbstverständlich die Voraussetzung, daß der Widerstand der leitenden Schicht zwischen Zylinderzuführung und Platinfolie immer noch wesentlich größer bleibt als der Galvanometerwiderstand, da sonst zwar keine sekundären Ströme, aber auch nicht mehr der volle Emissionsstrom angezeigt werden. Um ganz sicher zu gehen, wurde das Rohr des öfteren von dem angesetzten Chlorplatin gereinigt.

Eine andere Schwierigkeit lag in dem zerstörenden Einfluß des chemisch hochaktiven Chlors auf die Hahnfette. Pflanzliche und selbst mineralische Öle und Fette wurden nach kurzer Zeit so stark chloriert, daß sie ihre Viskosität völlig verloren. Es wurde zunächst versucht, nur Hähne mit Quecksilberabschluß ohne Anwendung irgendwelcher Fette zu gebrauchen. Doch wurden bei niedrigen Innendrucken die Stopfen durch den äußeren Luftdruck so stark in die Schliffe hineingedrückt, daß ein Drehen der Hähne nicht mehr möglich war. Außerdem wurde durch das Quecksilber zwar das Innere der Apparatur gegen die Außenluft abgesperrt; die Apparaturteile unter sich wurden aber durch die ungefetteten Hähne nicht genügend getrennt. Als hinreichend viskoses und gegen Chlor genügend widerstandsfähiges Schmiermittel erwies sich hochkonzentrierte Phosphorsäure.

Der glühende Platinfaden wurde durch das Chlor in solchem Maße angegriffen, daß er bei höheren Chlordrucken schon nach 15—20 Min. durchbrannte. Um das häufige Aufsprengen des Rohres zwecks Ersatz des Platinfadens zu vermeiden, wurde an das Rohr ein Schliff mit Quecksilbermanschette angesetzt (vgl. Fig. 2). Um eventuell die Lebensdauer des Fadens zu erhöhen, wurde als Glühdrahtmaterial Platin mit 10-, 20- und 30%igem Iridiumgehalt erprobt,

jedoch ohne nennenswerten Erfolg. Die Emission war etwa die gleiche wie die des Platins. Drähte mit höherem Iridiumgehalt konnten nicht geprüft werden, da die Legierung dann zu spröde wird, um sich noch hinreichend fein formen zu lassen.

Der gewünschte Chlordruck wurde mittels einer Anordnung gemäß Fig. 2 eingestellt. Durch die vorher evakuierte Apparatur ließ man bei geöffneten Hähnen *b* und *c* sowie entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *a* Chlor von einer

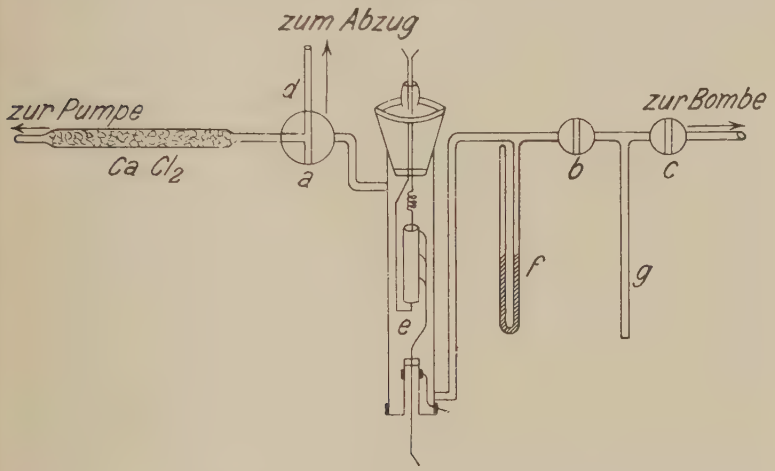

Fig. 2. Anordnung zwecks Einstellen des Chlordruckes

Bombe her zum Abzug (*d*) durchströmen, selbstverständlich unter genügend hohem Überdruck. Danach wurden die Hähne *a* und *c* geschlossen und der Ansatz *g* in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht. Die Diffusionsgeschwindigkeit des im Meßrohr enthaltenen Chlors nach den gekühlten Wänden von *g* war klein genug, um den Hahn *b* noch rechtzeitig schließen zu können, wenn das Manometer *f* den gewünschten Chlordruck anzeigte.

Das Quecksilber im Manometer wurde naturgemäß durch das Chlor stark angegriffen. Als Trennflüssigkeit des Gasraumes vom Quecksilber erwies sich wiederum konzentrierte Phosphorsäure als geeignet, nachdem Paraffinöl wegen seines hohen Lösungsvermögens für Chlor verworfen werden mußte.

Das verwandte Chlor wurde, wie bereits erwähnt, einer Bombe (Fabrikat Schering-Kahlbaum) entnommen; nachdem

etwa ein Drittel des Inhalts abgeblasen worden war, blieb ein chemisch fast reines Gas zurück.

Als erstes Ergebnis wurde zunächst wie bei Jod eine sehr hohe negative Emission gefunden; abgesehen von den Drucken in der Größenordnung von 100 mm Hg und darüber übertraf die Emission die des Jods zum Teil um ein Bedeutendes. Die positive Emission in Cl_2 war immer kleiner als die negative; sie war aber höher als die positive Emission in J_2.

Wie für J_2 wurde auch für Cl_2 eine starke zeitliche Abhängigkeit gefunden (vgl. Fig. 3). Der zeitliche Anstieg des Stromes geht weit flacher vor sich als in Joddampf. Der zeitliche Abfall nimmt mit abnehmendem Druck aber außerordentlich zu, so daß der Abfall zunächst sehr steil erfolgt und sich dann einem Grenzwert nähert, der für alle Drucke in der gleichen Größenordnung lag und daher nicht als charakteristisch für den betreffenden Druck angesehen wurde. Als zeitliche Maximalwerte der Emission (also nicht als zeitliche Grenzwerte der Emission wie bei J_2) wurden in Abhängigkeit vom Druck folgende Werte gemessen (Spannung 85 Volt, Glühtemperatur 1150° C):

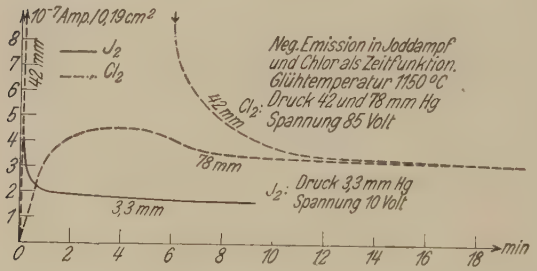

Fig. 3

Tabelle 2

Emission von Pt in Cl_2

Druck	Zeitlicher Maximalwert der negativen Emission	Zeitlicher Maximalwert der positiven Emission
170 mm Hg	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$ Amp.cm^{-2}	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$ Amp.cm^{-2}
78 „ „	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$ „	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$ „
42 „ „	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$ „	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$ „
1 „ „	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$ „	$5{,}3 \cdot 10^{-9}$ „

Untersuchungen der Sättigung waren wegen des hohen zeitlichen Abfalls schwierig. Doch konnte z. B. bei 78 mm Druck, bei dem der Abfall (vgl. Fig. 3) relativ gering ist, eine bei 80 Volt einsetzende Sättigung festgestellt werden (Glühtemperatur 1150° C). Die Messungen des Emissionsstromes

wurden in dem Zeitraum zwischen der dritten und fünften Minute mehrmals nach jeweiliger Auswechselung des Glühdrahtes vorgenommen, also in dem Zeitraum, währenddessen sich der Strom auf dem Maximum hielt.

Das Vorhandensein einer Sättigung ist auch deshalb von Bedeutung, weil es die Voraussetzung für die späteren Untersuchungen über die Gültigkeit des Richardsonschen Gesetzes für die Chloremission bildet.

Die Sättigungsspannung ist etwa gleich der in J_2 unter ähnlichen Bedingungen, was bei annähernd gleichem Sättigungsstrom auf das Vorhandensein gleichartiger Elektrizitätsträger für die beiden Emissionen hindeutet.

Nach etwa 6 Min. ergab sich, wie schon aus Fig. 3 hervorgeht, eine steigende Unempfindlichkeit der Emission gegen Druckänderungen. Es konnten daher für Untersuchungen bezüglich der Druckabhängigkeit nur noch nicht geglühte oder, in anderer Bezeichnung (nach Richardson), „frische" Drähte verwandt werden. „Alte" Drähte hatten auch bei verschiedenen Drucken fast die gleiche Emission. Unter alten Drähten hat man hier relativ zu der Glühzeit alter Drähte bei Wasserstoff (vgl. S. 842) noch relativ frische Drähte zu verstehen; die Lebensdauer eines Platindrahtes in der Chloratmosphäre war ja an sich sehr kurz und betrug namentlich bei hohen Drucken nicht mehr als 15 Min. Die Unempfindlichkeit eines alten Drahtes gegen Druckänderungen ging so weit, daß ein Draht, der etwa 10 Min. hindurch in einer Chloratmosphäre geglüht worden war, längere Zeit in Luft geglüht werden konnte, ohne daß sich die Emission wesentlich änderte. Doch nahm die Emission eines 1 Min. lang in Chlor geglühten, also noch frischen Drahtes, schnell bis etwa auf den für Luft charakteristischen Wert ab, da das gelöste (noch nicht chemisch gebundene) Chlor schnell wieder entweicht.

Diese Erscheinungen sind zusammen mit dem beobachteten zeitlichen Abfall sehr interessant, da sie einen gewissen Einblick in den Vorgang bei der Chloremission gewähren, wie im folgenden in Anlehnung an ähnliche Beobachtungen von Richardson und Wilson ausgeführt wird:

Richardson[1]) gibt eine Stromzeitkurve für die positive Emission eines Platindrahtes, die der Stromzeitkurve für Joddampf Fig. 3 ähnlich ist. Eine Meßreihe[2]) ergibt ein Absinken des Stromes in 10 Min. auf 50% des maximalen

1) O. W. Richardson, Phil. Mag. **6**. S. 80. 1903.
2) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. **207**. S. 30. 1906.

Wertes; nach einer Stunde hatte der Strom bereits um 90 % abgenommen, und nach einigen Tagen betrug er nur noch 0,006 % des ursprünglichen Wertes. Auch die zweite bei Cl_2 beobachtete Erscheinung, die mit dem Alter des Drahtes wachsende Unempfindlichkeit des emittierenden Metalls gegen Druckänderungen, findet eine gewisse Bestätigung in Beobachtungen Wilsons[1]) an der negativen Emission in H_2. So zeigte die Emission eines bereits längere Zeit geglühten — d. h. also „alten" — Drahtes keine Änderung, wenn der Druck von 200 mm Hg auf 10^{-3} mm Hg gesenkt wurde; dies ist jedoch eine Druckänderung, die die Emission eines frischen Drahtes um mehrere Zehnerpotenzen verringert hätte. Doch stellte sich auch bei frischen Drähten die dem neuen Druck entsprechende Emission nicht sofort, sondern erst allmählich ein. In extrem niedrigen Druckbereichen (etwa 10^{-3} mm Hg) und bei gleichzeitig hohen Glühtemperaturen (etwa 1925° abs.) reagiert allerdings auch ein alter Draht ausnahmsweise auf Druckschwankungen. — Ähnliche Beobachtungen machte auch Richardson.[2])

9. *Zusammenstellung der Emissionsmessungen und der chemischen Affinitäten in ihrer eventuellen Beziehung zur Höhe der Emission.* Voraussetzung für einen Vergleich der Emissionswerte ist naturgemäß, daß die zusammengestellten Messungen unter etwa den gleichen Bedingungen angestellt worden sind. Dies ist bei den Werten der Tab. 3 in großer Annäherung der Fall.

Tabelle 3

Atmosphäre	Druck	Glühlampe	Neg. Emiss. (Amp.cm^{-2})	Pos. Emiss. (Amp.cm^{-2})	Autor
Hochvakuum	—	1150° C	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$	—	Wilson[3])
Stickstoff	3 mm Hg	„	$1{,}1 \cdot 10^{-9}$	$2{,}1 \cdot 10^{-9}$	Verf.
Sauerstoff	2 „	„	$4 \cdot 10^{-10}$	$7{,}1 \cdot 10^{-9}$	„
Wasserstoff	2 „	„	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	$8{,}5 \cdot 10^{-10}$	„
Joddampf	2,2 „ / 3 „	„	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-10}$	„
Chlor	1 „	„	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$5{,}3 \cdot 10^{-9}$	„

Der Wert für das Hochvakuum wurde von Wilson erst nach gründlicher Entfernung aller Gasreste gemessen. Be-

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **208**. S. 255. 1908; Proc. Roy. Soc. **80**. S. 382. 1908.
2) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. **207**. S. 51. 1906.
3) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **202**. S. 243. 1903; **208**. S. 149. 1907.

sonders wurde dabei auf Wasserstoff geachtet, der die negative Emission stark heraufsetzt und dabei sehr schwer aus dem Platin zu entfernen ist. Wilson kochte die Platindrähte längere Zeit in Salpetersäure und setzte sie außerdem noch der Einwirkung von naszierendem Sauerstoff aus. Nach einer einstündigen Reinigung wurde eine Emission gefunden, aus deren Richardsonschen Konstanten sich für 1150° C eine Emission von $4{,}3 \cdot 10^{-11}$ Amp. cm^{-2} ergibt. Diese Emission sinkt aber nach einer 24 stündigen Reinigung auf $5{,}3 \cdot 10^{-13}$ Amp. cm^{-2}; dieser Wert dürfte als der richtige Wert für die Emission eines reinen (gasfreien) Platindrahtes anzusehen sein. Die Emission eines ungereinigten Drahtes fand Wilson etwa 10^6 mal so groß ($4{,}1 \cdot 10^{-7}$ Amp. cm^{-2}). Dieses Verhältnis nimmt allerdings mit steigender Glühtemperatur ab, beträgt aber bei 1500° C immer noch etwa $1 : 2{,}5 \cdot 10^5$.

Drei Gase — Wasserstoff, Joddampf und Chlor — zeigen eine sehr hohe negative Emission. Diese scheint kaum etwas mit der Elektronenaffinität dieser Gase zu tun zu haben, da ja J_2 und Cl_2 elektronegativ, H_2 aber elektropositiv sind (zum mindesten sind die elektropositiven Eigenschaften weit stärker ausgeprägt als die elektronegativen).

Wilson[1]) gibt nun eine andere Deutung, nach der Wasserstoff zunächst mit Platin eine Lösung, darauf aber eine Verbindung eingeht. Im gelösten Zustande findet er sich in den „frischen" Drähten; die Verbindung aber bildet sich sehr langsam in den „alten". Je älter die Drähte werden, um so mehr wächst die Menge der gebildeten Verbindung und um so weniger löst sich das Gas. Der zeitliche Abfall ergibt sich aus der höheren Emissionsfähigkeit der Lösung gegenüber der der chemischen Verbindung. Die Druckempfindlichkeit „frischer" Drähte erklärt sich aus der Abhängigkeit der Menge des gelösten Gases vom Gasdruck. Daß die Emission solcher Drähte sich bei Druckschwankungen nur langsam auf den für den neuen Druck charakteristischen Wert einstellt, erklärt sich aus dem Vorhandensein von Diffusionswiderständen im Drahtinnern.

Für diese Hypothese findet sich eine Stütze in der Habilitationsschrift von L. Wöhler[2]), nach der sich der Wasserstoff zunächst im Platin löst, um danach aber eine chemische Verbindung einzugehen.

1) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. **80**. S. 382. 1908.
2) L. Wöhler, Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivität des Platins, S. 127; Karlsruhe 1907.

Die von Wilson gegebene Deutung der Emissionserscheinungen bei Wasserstoff dürfte auch für unsere Beobachtungen bei den Halogenen zutreffen; allerdings muß dahingestellt bleiben, ob die hohe Emission lediglich auf die gelösten Gase oder aber auch auf den Vorgang der chemischen Bindung zurückzuführen ist.

Naturgemäß sind zwischen H_2 und den Halogenen einige quantitative Unterschiede vorhanden: zunächst gehen Anstieg und Abfall in weit kürzerer Zeit vor sich als in H_2. Dies läßt darauf schließen, daß sich die Halogene sehr schnell im Platin lösen, diese Lösung jedoch in kurzem durch die chemische Verbindung des Gases mit dem Metall wieder verdrängt wird. Die Halogenplatinverbindung scheint gegenüber der Wasserstoffplatinverbindung auch eine wesentlich größere Festigkeit zu haben, da die von Wilson bei H_2 festgestellte Empfindlichkeit auch eines alten Drahtes gegen Druckänderungen im Bereiche extrem niedriger Drucke (vgl. S. 842) bei den Halogenen nicht beobachtet wurde. Im Gegenteil behielt ein alter Draht in J_2 selbst bei Drucken unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg (vgl. S. 836) seine hohe Emission unverändert bei.

Es liegt nun nahe, die Wilsonsche Deutung fortzusetzen mit der These, die Höhe der Emissionen in den verschiedenen Gasen stehe in Beziehung zu der chemischen Affinität bzw. Löslichkeit des betreffenden Gases zu Platin. Es läßt sich nämlich zeigen, daß im ganzen der höheren Affinität auch eine höhere Emission entspricht, wie aus folgendem hervorgeht:

Daß zunächst Cl_2 und J_2, in denen die Emission sehr hoch ist, glühendes Platin stark angreifen, ist bekannt. Es wurde ja auch im Laufe der mitgeteilten Untersuchungen die Bildung sowohl einer schwarzbraunen Jodplatin- als auch einer grünen Chlorplatinverbindung festgestellt. (Die Chlorplatinverbindung kann verschiedener Zusammensetzung sein, während das von Jod mit einem elektrisch geglühten Platindraht gebildete Jodid von Hodgkinson und Lowndes[1]) eindeutig als Platojodid PtJ_2 analysiert wurde.)

Auch das dritte Gas mit hoher negativer Emission, H_2, übt eine starke Wirkung auf Platin aus. Was zunächst die Temperaturabhängigkeit der bekannten starken Okklusionsfähigkeit des Platins für H_2 anbetrifft, finden Sieverts und Jurisch für 100 g reinsten Platindrahtes folgende okkludierten Wasserstoffmengen:

1) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie [5] **3**. S. 167. 1915.

Temperatur des Platins in ° C	409	827	1033	1136	1239	1342
Okkludierte H_2-Mengen in μg	6	9	21	36	55	84

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß nach Untersuchungen von R. Suhrmann[1]) und K. Hermann[2]) auch die Leitfähigkeit des Platins durch Aufnahme von Wasserstoff stark erhöht wird. Durch Entgasen des Platins im Hochvakuum geht die Leitfähigkeit stetig auf den normalen Wert zurück.

Daß Wasserstoff jedoch nicht nur von Platin okkludiert wird, sondern mit diesem auch eine chemische Verbindung eingeht, zeigte L. Wöhler (S. 843, Anm. 2).

Die Emisson in Sauerstoff ist relativ klein; dementsprechend greift O_2 kompaktes Platin auch nur sehr wenig oder gar nicht an.[3]) Auch eine Okklusion findet nur in kaum nennenswertem Maße statt, und eventuell war auch diese kleine Menge bei der diesbezüglichen Untersuchung nur durch Verunreinigungen des Platins mit Iridium bedingt.[4])

Ein Nitrid des Platins ist noch nicht bekannt geworden.[5]) Dies entspricht auch durchaus der kleinen Emission des Platins in Stickstoff.

Nach alledem läßt sich eine Beziehung zwischen der Höhe der Emission und der chemischen Affinität bzw. Löslichkeit des umgebenden Gases zu Platin nicht verkennen. Da bisher an hohen Platinemissionen nur die Wasserstoffemission bekannt gewesen ist, war das Material für die Behandlung der Frage, ob die aufgezeigte Beziehung wirklich bestehe, noch klein, als daß sie als wahrscheinlich hätte bezeichnet werden können. So schreibt Richardson[6]) 1927: „Man kann nicht sagen, daß ein Vergleich der Effekte bei verschiedenen Gasen irgendeine Stütze für die chemische Theorie ergibt. Denn Wasserstoff ist das einzige Gas, welches bei Platin eine beträchtliche Zunahme der Emission hervorruft.“ — Durch die Beobachtung der hohen Halogenemissionen hat nunmehr die Hypothese,

1) R. Suhrmann, Ztschr. f. Phys. **19**. S. 1. 1923.
2) K. Hermann, Ann. d. Phys. **78**. S. 503. 1925.
3) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie [5] **3**. S. 164. 1915.
4) Gmelin-Kraut, a. a. O., S. 160.
5) Gmelin-Kraut, a. a. O., S. 264.
6) O. W. Richardson, Handb. d. Radiologie, Bd. IV, 3. S. 134. 1927.

daß die Beziehung zwischen Emission und Affinität bzw. Löslichkeit wirklich besteht, an Wahrscheinlichkeit zugenommen.

In diesem Zusammenhang ist noch zu bemerken, daß die Deutung des Emissionsvorgangs als eines im wesentlichen chemischen Vorgangs nicht im Widerspruch mit der Richardsonschen Gleichung steht.[1])

10. *Die Richardsonschen Konstanten für die Emissionen.* Die Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Glühtemperatur findet ihren Ausdruck bekanntlich in der Richardsonschen Gleichung, für die zwei Fassungen bestehen und zwar:

$$i = A\,T^{1/2}\quad e^{-\frac{b}{T}},$$

$$i = A\,T^{2}\quad e^{-\frac{b}{T}}.$$

Trotzdem die zweite Form durch Dushman, Laue und Richardson selbst besser fundiert ist, beziehen sich im folgenden sämtliche Angaben auf die erste Form, da in der Literatur fast alle Konstanten für Platin in der ersten angegeben sind.

Zunächst sei über die Bestimmung der Richardsonschen Konstanten für die Platinemission in Chlor berichtet. Diese Bestimmung wurde dadurch erschwert, daß der charakteristische maximale Emissionsstrom nur kurze Zeit seinen Wert beibehielt (vgl. S. 840). Da die Dauer dieses Stromes mit dem Druck des Gases abnimmt, konnte nur für einen relativ hohen Druck, nämlich 78 mm Hg, eine Sättigungsuntersuchung angestellt werden (vgl. S. 840); bei niedrigen Drucken reichte die Dauer des maximalen Stromes nicht aus, um eine exakte Untersuchung der Sättigung vorzunehmen. Das Vorhandensein einer Sättigung stellt aber die Voraussetzung für die Gültigkeit der Richardsonschen Gleichung dar; mithin wurden die Konstanten nur für den relativ hohen Druck von 78 mm Hg bestimmt.

Die Drähte mußten nach jeweils etwa 5 Min. ausgewechselt werden, nicht nur weil der Draht dann bereits zu stark „gealtert“ war, sondern auch deshalb, weil bei dem hohen Chlordruck das Platin so stark angegriffen wurde, daß sich die Leitfähigkeit des Platinfadens verringerte. Dadurch wurden aber die Temperaturmessungen, die durch Messungen des Fadenwiderstandes vorgenommen wurden, unmöglich gemacht. Eine dauernde pyrometrische Messung der Glühtemperatur war nicht möglich, da sich die Wände des Meßrohres schon

1) O. W. Richardson, Handb. d. Radiologie, Bd. IV, 3. S. 52. 1927.

nach kurzer Glühzeit durch Ausscheidung von Chlorplatin trübten.

Um eine Erwärmung der Zuführungsdrähte durch den Heizstrom und damit eine vorgetäuschte Widerstandsänderung des Glühfadens möglichst zu vermeiden, wurde die Platinspirale, die den Glühfaden zu spannen hatte (vgl. S. 832), fortgelassen; die Zuführungsdrähte wurden nicht mehr aus Platin, sondern aus 2 mm starkem Silberdraht hergestellt, der wegen seiner Dicke und seiner niedrigen Temperatur relativ lange Zeit dem Chlor ausgesetzt werden konnte, ohne daß sich sein Widerstand wesentlich veränderte. Die Durchschmelzungen durch das Glas mußten naturgemäß aus Platin bestehen, doch wurde dazu 1 mm starkes Platin verwandt, um auch hier eine Erwärmung des Metalls möglichst zu verhindern.

Die Untersuchungen ergaben eine Temperaturabhängigkeit der Emission gemäß Fig. 4. Die Werte sind in der logarithmischen Darstellung $\log i_{\text{Amp.}} - \frac{1}{2} \log T = f\left(\frac{10^4}{T}\right)$ gegeben.

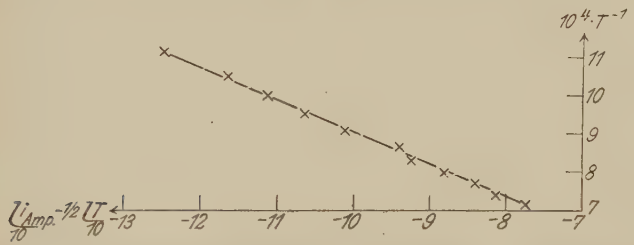

Fig. 4. Die Temperaturabhängigkeit der negativen Platinemission in Chlor

Unter 625° C war die Emission nicht mehr meßbar, d. h. sie sank unter 10^{-10} Amp.

Aus den gemessenen Werten der Emission ergeben sich die Richardsonschen Konstanten für die Chloremission bei 78 mm Hg Druck:

$$A = 1{,}1 \cdot 10^{20} \text{ Elementarquanten sec}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ Grad}^{-1/2}{}^{1}),$$
$$b = 2{,}76 \cdot 10^4 \text{ Grad}.$$

Für die Austrittsarbeit, die mit der Konstanten b durch die Beziehung $\varphi = 300\, R \frac{b}{\varepsilon}$ Volt (wobei R die allgemeine Gaskonstante und ε das Elementarquantum in elektrostatischen

1) Vgl. zu dieser Dimension O. W. Richardson, Handb. d. Radiologie, IV, 3. S. 74, 1927.

Einheiten) verbunden ist, ergibt sich aus b die Größe $\varphi = 2{,}4$ Volt.

Im folgenden seien diese Konstanten mit Werten anderer negativer Emissionen zusammengestellt. Zwar sei bemerkt, daß namentlich die Konstante A in der Literatur mit voneinander oft recht abweichenden Werten genannt wird. Dies erklärt sich z. T. aus der exponentiellen Abhängigkeit von A und b; z. B. fand Richardson in einem speziellen Fall, daß eine Abweichung von b um 10 % A mit 100 multipliziert, während eine Abweichung von b um 33 % eine Multiplikation von A mit 10^7 bewirkt. Da b übrigens selbst durch sehr kleine Verunreinigungen des Platinfadens mit Gasresten stark verändert wird, sind in Tab. 4 nur Werte angeführt, bei deren Bestimmung entweder offenbar besonderes Gewicht auf Entfernung aller Gasreste gelegt wurde oder die in der Literatur mehrfach bestätigt sind

Tabelle 4

Medium	Druck (mm Hg)	A	b	Austrittsarbeit (Volt)	Autor
Hochvakuum	—	—	—	6,0	Wehnelt[1])
Hochvakuum	—	$1{,}17 \cdot 10^{27}$	$7{,}25 \cdot 10^4$	6,1	Wilson[2])
Helium	gering	$1{,}6 \cdot 10^{26}$	$6{,}1 \cdot 10^4$	5,1	Horton[3])
Wasserstoff	1,9	10^{23}	$4{,}74 \cdot 10^4$	4,0	Richardson[4])
Stickstoff	2,8	$3 \cdot 10^{26}$	$5{,}6 \cdot 10^4$	4,7	Richardson[4])
Joddampf	2,35–116,5	$2{,}5 \cdot 10^{25}$	$3{,}8 \cdot 10^4$	3,3	Jez[5])
Chlor	78	$1{,}1 \cdot 10^{20}$	$2{,}76 \cdot 10^4$	2,3	Verf.

Nach Tab. 4 scheint es, daß die Austrittsarbeiten um so mehr abnehmen, je mehr die Gase chemisch auf Platin einwirken. Es ist nämlich zunächst nicht ohne weiteres gesagt, daß eine hohe Emission auch gleichzeitig eine niedrige Austrittsarbeit bedinge; eine hohe Emission kann auch durch einen hohen Wert von A gegeben sein. Richardson findet z. B. für die relativ hohe negative Emission in Sauerstoff eine sehr hohe Austrittsarbeit von 5,7 Volt ($b = 6{,}78 \cdot 10^4$); doch hat A hier den hohen Wert von $4 \cdot 10^{28}$. Durch die Zusammenstellung der Austrittsarbeiten wird aber deutlich, daß die hohen

1) A. Wehnelt, bestimmt durch Messung des Abkühlungseffektes; vgl. Phys. Ztschr. **15**. S. 548. 1914.
2) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **202**. S. 243. 1903; **208**. S. 149. 1907.
3) F. Horton, Phil. Trans. A. **207**. S. 149. 1906.
4) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. **207**. S. 243. 1906.
5) P. Jez, Journ. d. Phys. (6) VIII. S. 245. 1927.

Emissionen der Gase, die auf Platin chemisch stark einwirken, durch kleine Austrittsarbeiten bedingt sind.

11. *Die Natur der Ionen.* Die Masse der Ionen wurde ausschließlich durch Ablenkung im elektrischen und magnetischen Felde bestimmt.

Was zunächst die Masse der von einem Platindraht emittierten positiven Ionen anbetrifft, so fanden Thomson[1]) und Hüttemann[2]), daß im Hochvakuum Gasionen emittiert werden. Thomson findet O-, H-, wenige Pt- und wahrscheinlich CO-Ionen, Hüttemann H-, H_2-, Pt- und CO-Ionen.

Im Gegensatz dazu findet Richardson[3]) keine Gasionen, sondern zunächst eine Emission von K-, danach eine solche von Na- und kurz vor dem Zerbrechen des Drahtes Fe-Ionen. Dasselbe Ergebnis hatten Barton, Harnwell und Kunsman.[4]) Ähnliches berichtet auch Wahlin.[5])

Messungen von Murawkin[6]) mit einem besonders entwickelten Massespektrographen führen zu folgendem Ergebnis: Zu Beginn der Emission werden H-, H_2-, O- und O_2-Ionen kurze Zeit emittiert; danach setzt eine dauernde Emission von Na-, Mg- und K-Ionen ein. Unregelmäßig emittiert werden Fe- und eventuell noch andere schwere Metallionen. Pt-Ionen werden nur von Platinverbindungen, nicht von reinem Platin emittiert. — Die Ergebnisse Murawkins vereinigen also die scheinbar einander ausschließenden Beobachtungen Thomsons, Richardsons u. a.

Die Träger der negativen Emission des Platins bestehen nach Arbeiten Richardsons[7]) und Wilsons[8]) aus Elektronen.

Besonders interessant erschien die Frage, ob bei der hohen Emission in Halogenen von dem Platin Ionen oder Elektronen emittiert werden. Verf. untersuchte die Masse der in J_2 emittierten Elektrizitätsträger.

Einen Einblick in die Größenverhältnisse der Masse gibt bereits die Emission in Joddampf bei dem sehr niedrigen Druck unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm (S. 14f). Der Sättigungsstrom beträgt hier $5{,}8 \cdot 10^{-7}$ Amp., die Sättigungsspannung 0,4 Volt. Nach Lang-

1) J. J. Thomson, Conduct. of Electr. by Gases, 2nd ed., S. 145, 217. 1906.
2) W. Hüttemann, Ann. d. Phys. **52**. S. 816. 1917.
3) O. W. Richardson, Roy. Soc. Proc. A. **89**. S. 507. 1914.
4) H. A. Barton, P. Harnwell u. C. H. Kunsman, Phys. Rev. **27**. S. 739. 1926.
5) H. B. Wahlin, Nature **123**. S. 912. 1929.
6) H. Murawkin, Ann. d. Phys. [5] **8**. S. 427. 1931.
7) O. W. Richardson, Phil. Trans. A. **207**. S. 1. 1906.
8) H. A. Wilson, vgl. S. 832, Anm. 1.

muir[1]) bestehen nun für das Raumladungsgebiet (das durch den nicht geradlinigen Teil der Sättigungskurve dargestellt wird) folgende Beziehungen:

a) für ebene Anordnung der Elektroden (parallele, unendlich große Platten vom Abstand x)

$$i = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{E^{3/2}}{x^2},$$

b) für zylindrische Anordnung der Elektroden, wenn R der Radius der äußeren Elektrode

$$i \approx \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{E^{3/2}}{R}.$$

Näherungsweise gelten diese Formeln auch für den Beginn des Sättigungsstromes; bei bekannter Sättigungsspannung kann man die Masse der Träger größenordnungsmäßig ermitteln. Die Messung der Emission bei dem Druck unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg wurde in dem Rohr Fig. 5 angestellt. Die Werte für diese Elektrodenanordnung (Draht-Platte) liegen zwischen den durch die obigen Formeln gegebenen. Da man aus der ersten Formel für die Masse kaum eine Elektronenmasse und aus der zweiten Formel größenordnungsmäßig zehn Elektronenmassen errechnet, so ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß bei diesem Druck Elektronen emittiert werden.

Bei höheren Drucken sind selbstverständlich wegen der hohen Elektronenaffinität des Joddampfes andere Werte für die Masse zu erwarten und zwar voraussichtlich die Größenordnungen der betreffenden Gasionenmassen. Eine direkte Messung durch Ablenkung im magnetischen Felde ist wegen der bei höheren Drucken herrschenden kleinen freien Weglängen nicht möglich. Doch gibt die Langmuirsche Raumladungsformel einen Einblick in diese Größenordnungen. Aus der Sättigung (Fig. 1 u. S. 840ff) ergeben sich für die zylindrische Elektrodenangabe folgende Werte:

Gas	Druck	Größenordnungen der errechneten Elektronenmassen
Joddampf	140 mm Hg	40000 fache Masse des Iodions
„	0,3 „ „	3 „ „ „ „
Chlor	78 „ „	30000 „ „ „ Chlorions

Bei Drucken in der Größenordnung von 0,1 mm Hg haben sich also die Elektronen bereits sämtlich an die elektroaffinen

1) J. Langmuir, Phys. Ztschr. **15**. S. 348. 1924.

Jodatome angelagert. Bei weiter steigenden Drucken aber werden durch die kleineren freien Weglängen Elektrizitätsträger von der vielfachen Ionenmasse vorgetäuscht. Jedenfalls bleibt an sich bei allen Drucken die Emission von Elektronen bestehen, die sich eben bei höheren Drucken an die Ionen anlagern.

Um aber völlig sicher zu gehen, wurde die Masse bei dem Druck unter $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg noch durch die Ablenkung im magnetischen Felde exakt bestimmt. Im Hinblick darauf, daß das Verhältnis der Masse des Iodions zu der Elektrodenmasse etwa 1:225000 beträgt, war die Versuchsanordnung relativ einfach. Das Rohr war angeordnet nach Fig. 5. Sämtliche Metallteile innerhalb des Rohres bestanden aus Platin. Die Anordnung selbst ist klar: Ein Teil der von dem Glühdraht *d* emittierten Elektrizitätsträger fiel durch den Spalt der Blende *a* auf die Platte *b*; durch ein magnetisches Feld, dessen Stärke zu messen war, wurde die Bahn der Teilchen nach *c* gekrümmt.

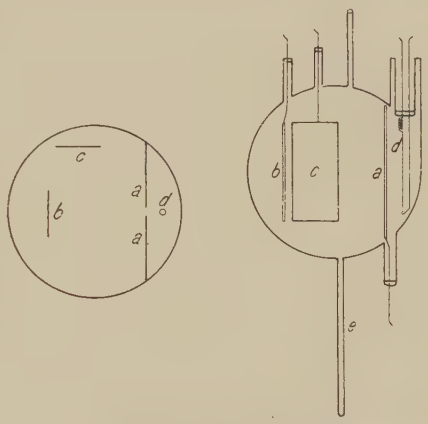

Fig. 5. Anordnung zwecks *e*/*m*-Bestimmung durch Ablenkung im magnetischen Felde

Um eine gleichförmige Geschwindigkeit der Teilchen auf ihrem Wege zwischen Blende und Platte zu erreichen, wurden diese auf dem gleichen Potential gehalten. Durch ein elektrisches Feld beschleunigt wurden die Teilchen auf ihrem Wege zwischen Glühdraht und Blende.

Nachdem in den Ansatz *e* des Rohres (vgl. Fig. 5) eine geringe Menge Jod eingebracht worden war, wurde das Gefäß unter Kühlung von *e*, Erwärmen der übrigen Teile des Rohres auf allerdings nur etwa 200° C sowie dunklem Glühen des Drahtes hoch evakuiert.

Um den niedrigen Druck des Joddampfes herzustellen, wurde *e* in ein Dewargefäß mit Kohlensäureschnee und Aceton getaucht. Der Draht wurde vorher kurze Zeit bei höherem Joddruck geglüht.

Es zeigte sich aber, daß die freien Weglängen bei der Temperatur des Kohlensäureacetongemisches noch zu klein waren, als daß brauchbare Ergebnisse hätten erzielt werden können. Da die freien Weglängen des Joddampfes bei der Temperatur des Kohlensäureacetongemisches aber schon in der Größenordnung von Zentimetern liegen, handelte es sich bei den Gasen mit den kleinen freien Weglängen vermutlich um schwer kondensierbare Verunreinigungen, die bei dem relativ geringen Erhitzen des Rohres beim Evakuieren noch nicht genügend ausgetrieben worden waren.

Daß zu kleine freie Weglängen die Ursache für die unbrauchbaren Versuchsbedingungen bildeten, folgt daraus, daß der nach *b* bzw. *c* übergehende Strom unterhalb der Meßgrenze blieb, wenn Blende und Platte auf dem gleichen Potential gehalten wurden. Meßbare Ströme erhielt man erst, wenn zwischen Glühdraht und Blende ein hohes Potential von über 300 Volt angelegt wurde und die Teilchen auf ihrem Wege zwischen Glühdraht und Blende durch ein Potential von 30 Volt nochmals beschleunigt wurden. Die freie Weglänge war so klein, daß ein zunehmendes magnetisches Feld von hoher Stärke eine wesentliche Zunahme, bei Erhöhung der Feldstärke über 300 Gauss hinaus aber eine Schwächung des nach *b* übergehenden Sättigungsstromes hervorrief; die Effekte sind von der Richtung des magnetischen Feldes unabhängig.

Dieses Phänomen ist dadurch begründet, daß die Elektrizitätsträger viel längere Bahnen in einem starken Felde zurücklegen als in einem schwächeren und dabei die Wahrscheinlichkeit einer Stoßionisierung wächst, womit die Zunahme des Stromes gedeutet ist. Bei weiterer Verstärkung des Feldes wird aber der Krümmungsradius der Bahnen so klein, daß immer weniger Teilchen die Bleche erreichen und zuletzt ganz eng um den Draht rotieren; damit ist auch der Abfall der Kurve gedeutet. Dieser letztere Effekt deckt sich mit den Beobachtungen von Hull.[1]) Das Rotieren der Teilchen um den Draht ist ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich um Elektronen handelt; denn der Krümmungsradius der Bahn von Jodionen wäre bei Feldstärken von 300 Gauss und Geschwindigkeiten um 300 Volt im Vergleich zu den Abmessungen des Rohres noch sehr groß, so daß eine enge Rotation der Teilchen um den Glühdraht noch nicht eintreten könnte.

Es wurde nun versucht, den Rohransatz *e* statt mit dem Kohlensäureacetongemisch mit flüssiger Luft zu kühlen und so

1) A. W. Hull, Phys. Rev. **25**. S. 645. 1925.

für die Ablenkungsversuche brauchbare Versuchsbedingungen zu schaffen. Es wurde dadurch auch tatsächlich eine Kondensation der verunreinigenden Gase erreicht; die nach *b* übergehenden Ströme waren jetzt so groß, daß Blende und Platten auf dem gleichen Potential gehalten werden konnten, während zwischen Glühdraht und Blende nur eine beschleunigende Spannung von 65 Volt angelegt zu werden brauchte.

Die Ablenkungsversuche ergaben, daß der Glühdraht Elektronen emittiert: Bei einer Geschwindigkeit von 66 Volt wurden die Teilchen von *b* nach *c* (Krümmungsradius 3,25 cm) durch ein magnetisches Feld von 9,0 Gauss abgelenkt. Die aus diesen Daten nach der Formel $\frac{v}{e/m} = \frac{\mathfrak{H}}{r}$ errechnete Masse der Teilchen beträgt $1{,}05 \cdot 10^{-27}$ g; sie ist fast genau gleich der Elektronenmasse von $9{,}0 \cdot 10^{-28}$ g, wobei zu erinnern ist, daß die Masse des Jodions $2{,}0 \cdot 10^{-22}$ g beträgt.

Daß die emittierten Teilchen Elektronen sind, lehrt noch die folgende Beobachtung:

Es wurde ein starkes magnetisches Feld erzeugt, an Glühdraht und Blende ein Potential gelegt und der zwischen beiden übergehende Strom gemessen. Dieser wurde durch ein starkes magnetisches Feld von 750 Gauss bis auf etwa 10 % des ursprünglichen Wertes geschwächt, was wiederum durch eine Rotation der Teilchen um den Glühdraht zu erklären ist. Auch dieser Effekt war von der Richtung des magnetischen Feldes unabhängig. Für Jodionen ergäbe sich unter den gleichen Bedingungen ein immer noch recht großer Krümmungsradius von 17 cm.

Danach sind es vier Erscheinungen, die die von Platin in Joddampf emittierten Elektrizitätsträger mit Elektronen identifizieren lassen:

1. Sättigung bei kleinen Feldstärken, niedrige Drucke vorausgesetzt.

2. Verstärkung des Sättigungsstromes durch magnetische Felder von der Größenordnung 300 Gauss (hervorgerufen durch Zunahme der Stoßwahrscheinlichkeit).

3. Abnahme des Stromes durch magnetische Felder über 300 Gauss (hervorgerufen durch Rotation der Teilchen um den Glühdraht).

4. Ablenkung der Teilchen im Magnetfeld bei Anwendung der üblichen Methode der e/m-Bestimmung.

Wie bereits auf S. 841 bemerkt wurde, deutet die annähernde Übereinstimmung von Sättigungsstrom und -spannung bei Chlor und Joddampf, annähernd gleiche Bedingungen vorausgesetzt,

darauf hin, daß auch die in Chlor emittierten negativen Teilchen Elektronen sind.

Daß bei Emissionen, die (wie wahrscheinlich die Emission in H_2, J_2 und Cl_2) vorwiegend durch chemische Vorgänge bedingt sind, Elektronen emittiert werden können, geht auch aus Beobachtungen von F. Haber und G. Just[1]) hervor. Eine Kaliumnatriumlegierung emittierte u. a. in Brom- und Joddampf sowie in Chlorwasserstoff und Wasserstoff bei niedrigen Drucken und Zimmertemperatur Elektronen. Eine lichtelektrische Wirkung war ausgeschlossen. Die Masse wurde durch Ablenkung im elektrisch-magnetischen Felde bestimmt. Trotz des niedrigen Druckes wurde eine chemische Einwirkung der Dämpfe auf das Metall festgestellt.

Somit ist auch durch diese Versuche gezeigt, daß die Emission von Elektronen kein Argument gegen die Annahme darstellt, daß die betreffende Emission im wesentlichen durch chemische Vorgänge bedingt ist.

Zusammenfassung

Die Emissionsmessungen in O_2, N_2 und H_2 ergeben annähernd die gleichen Werte, wie sie u. a. von Richardson und Wilson gefunden wurden.

Die bisher noch kaum untersuchten Emissionen in J_2 und Cl_2 fallen, wie auch die in H_2, zeitlich ab und zwar am stärksten die Emission in Cl_2. Bei einem Druck von 1 bzw. 2 mm Hg beträgt der zeitliche Grenzwert der J_2-Emission $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ Amp.cm^{-2}. Noch höher ist der zeitliche Maximalwert der Cl_2-Emission, der eine Höhe von $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm^{-2} erreicht (Glühtemperatur 1150° C), allerdings binnen weniger Minuten um mehrere Zehnerpotenzen sinkt. Die Emissionen in J_2 und Cl_2 zeigen ähnlich der Emission in H_2 eine mit der Zeit wachsende Unempfindlichkeit gegen Änderungen von Druck und selbst Art des umgebenden Gases. Diese Beobachtungen lassen zusammen mit dem Effekt des zeitlichen Abfalls darauf schließen, daß die hohen Emissionen in H_2, J_2 und Cl_2 im wesentlichen durch chemische Vorgänge bedingt sind. Ob die hohe Emission lediglich auf die gelösten Gase oder auf den Vorgang der chemischen Verbindung jener mit Platin zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.

Als Richardsonsche Konstante für Cl_2 ergeben sich bei einem Druck von 78 mm Hg und einer Glühtemperatur von 1150° C $A = 1{,}1 \cdot 10^{20}$ und $b = 2{,}76 \cdot 10^4$.

1) F. Haber u. G. Just, Ann. d. Phys. **30**. S. 411. 1909; **36**. S. 308. 1911.

Auf vierfache Weise wurde sichergestellt, daß die Träger der Emission in J_2 aus Elektronen bestehen. Wie aus Vergleichen der Sättigung in J_2 und in Cl_2 folgt, werden wahrscheinlich auch in Cl_2 Elektronen emittiert.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Nernst ausgeführt worden und zwar im Physikalischen Institut der Universität Berlin in der Zeit von April 1929 bis Oktober 1930.

Hrn. Prof. Dr. Nernst bin ich für stete wissenschaftliche und persönliche Förderung zu größtem Dank verpflichtet.

Hrn. Dr. Fritz Lange habe ich für das persönliche Interesse und viele Ratschläge herzlichst zu danken.

Lebenslauf

Am 20. Mai 1906 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Paul Müller und seiner Ehefrau Elise geb. Götze zu Brandenburg geboren. Nach dreijährigem Besuch der Hansa-Vorschule zu Berlin wurde ich in die Menzel-Realschule aufgenommen, die ich mit dem Zeugnis der Obersekundareife verließ. Ich ging auf die Kirschner-Oberrealschule über, an der ich im Jahre 1925 die Reifeprüfung bestand. Besonderen Dank schulde ich meinem verehrten Lehrer für die mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächer, Herrn Studienrat Dr. Kurt Burchardt.

Ich wandte mich dem Studium der Theologie zu. Im ersten Semester studierte ich an der Theologischen Schule zu Bethel bei Bielefeld, im zweiten an der Universität Berlin. Hier bestand ich die Prüfung im Hebräischen. Die Ergänzungsprüfungen im Griechischen und Lateinischen bestand ich während des dritten Studiensemesters an der Universität Greifswald.

Im Interesse der Vorbildung für meinen gewählten Beruf beschloß ich zu Beginn des vierten Semesters, Einblick in die Elemente des naturwissenschaftlichen Weltbildes zu erlangen. Ich nahm daher zu meinem bisherigen Studiengebiet die Fächer Physik, Chemie und Mathematik hinzu, die ich an der Universität Berlin und der Technischen Hochschule Charlottenburg studierte.

Um zunächst meine naturwissenschaftlichen Studien zum Abschluß zu bringen, begann ich im April 1929, im Physikalischen Institut der Universität Berlin an einer Dissertation zu arbeiten, die im Oktober 1930 abgeschlossen wurde.

Meine naturwissenschaftliche Ausbildung danke ich den Herren Professoren Dr. Nernst, Bieberbach, Bodenstein, Hettner, Kock, Kohlschütter, Kurlbaum, von Laue, Planck, Peter Pringsheim, Reichenbach, Schlenk, Erhard Schmidt, Schrödinger und Wehnelt, sowie den Herren Privatdozenten Dr. Feigl und Friedrich Meyer.